

Коротке повідомлення

Термостимульована люмінесценція нанодротів ZnO

М.Р. Панасюк¹, Б.І. Турко^{2,*}, Л.Р. Топоровська², В.Б. Капустяник^{1,2}, М.С. Рудко¹

¹ Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень, вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна

² Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна

(Одержано 30.01.2017, у відредагованій формі – 26.04.2017, опубліковано online 28.04.2017)

Проведено дослідження термостимульованої люмінесценції вирощених з парової фази нанодротів оксиду цинку в діапазоні температур 295-480 К. Визначено параметри центрів прилипання: енергію іонізації пасток, переріз захоплення носіїв заряду пасткою та частотний фактор. Їхні значення виявилися рівними $0,32 \pm 0,03$ eV, $6 \cdot 10^{-18}$ см² і $1,9 \cdot 10^6$ с⁻¹, відповідно. Зроблено висновок про те, що «зелена» смуга люмінесценції в ZnO може бути пов'язаною з електронними переходами з донорних рівнів Zn_i на акцепторні рівні V_{Zn}.

Ключові слова: Оксид цинку, Наноструктури, Термостимульована люмінесценція, Фотолюмінесценція, Власні дефекти.

DOI: [10.21272/jnep.9\(2\).02018](https://doi.org/10.21272/jnep.9(2).02018)

PACS numbers: 78.55. – m, 78.55.Et, 78.60.Kn

1. ВСТУП

До теперішнього часу все ще залишається актуальною проблема інтерпретації смуг свічення оксиду цинку ZnO [1].

Існує доволі багато робіт по термовисвічуванню в монокристалах, кераміках, порошках і тонких плівках як чистого, так і легovanого ZnO, однак за температур нижчих кімнатної [2-4]. Тоді як термостимульовану люмінесценцію (ТСЛ) ZnO за температур вищих кімнатної вивчало лише декілька наукових дослідницьких колективів. Віднайдені нами публікації по даній тематиці належать або індійським [5, 6], або мексиканським вченим [7-9]. У спектрах ТСЛ представлених в [7-9] порошоків ZnO, попередньо опромінених бета-частинками, наявні піки з максимумами за температур від 367 К до 625 К. Автори [7-9] не пояснюють природу цих піків, а лише вивчають властивості оксиду цинку як матеріалу для термолюмінесцентної дозиметрії. У спектрах ТСЛ представлених в [5, 6] порошоків ZnO, попередньо опромінених гамма-променями наявні піки з максимумами за температур 342 К, 453 К, 560 К і 616 К. Однак, автори [5, 6] на основі даних ТСЛ інтерпретують, в основному, фіолетову (400-437 нм) та жовто-оранжеву (600 нм) смуги спектрів фотолюмінесценції своїх зразків.

У попередній нашій роботі [10], завдяки проведенню низькотемпературним дослідженням фото- і термостимульованої люмінесценції нанодротів оксиду цинку, зелену смугу випромінювання ZnO було пов'язано з такими дефектами кристалічної структури як атоми цинку у міжвузлях. Дана робота є продовженням попередніх наших досліджень, однак в області температур вищих за кімнатну.

2. ОПИС ОБ'ЄКТУ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Використовувався той же експериментальний зразок – нанодротів ZnO на сапфіровій (0112) підкладці, що і в [10]. Технологія отримання зразка детально описана в [10]. Мікрофотографія нанодротів діаметром 50-200 нм і довжиною, менше 20 мкм, міститься в [10].

Для дослідження ТСЛ експериментальний зразок поміщали в мікроскоп РЕММА-102-02 та опромінювали 2 хв. електронами зі середньою енергією 20 кеВ. Свічення реєстрували в одnofотонному режимі за допомогою фотоелектронного помножувача ФЭУ-79 в процесі нагріву зразка у криостаті з лінійною швидкістю 0,05 К/с і записували синхронно зі сигналом температури в базу даних комп'ютера. Температуру в криостаті вимірювали за допомогою температурного сенсора типу HONEYWELL-700-U-0. Дослідження проводили у вакуумі ($\sim 10^{-3}$ Па).

3. ОПИС ТА АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

На рис. 1 зображено спектр ТСЛ нанодротів ZnO, опромінених β -частинками за кімнатної температури, прономований з метою виключення впливу сапфірової підкладки. На кривій ТСЛ чистої сапфірової підкладки не виявлено жодних піків у діапазоні температур 300-400 К. Асиметрична форма кривої термовисвічування нанодротів ZnO з максимумом за $T_{\max} = 353,6$ К характерна для випадку кінетики першого порядку [10]. Згідно методу «початкового підйому» [10], значення енергії іонізації пасток, відповідальних за пік ТСЛ, визначалося по тангенсу кута нахилу прямої на початковій ділянці росту ТСЛ до осі $10^3/T$ (див. Рис. 2):

$$\ln I(T) = \ln I_0 - E/(kT) \quad (1)$$

де I – інтенсивність ТСЛ, T – температура, I_0 – екстрапольоване значення інтенсивності ТСЛ в точці перетину прямої з віссю ординат $T^{-1} = 0$, E – енергія іонізації пасток, k – стала Больцмана.

* tyrko_borys@ukr.net

Переріз захоплення носіїв пасткою оцінювався за формулою [10]:

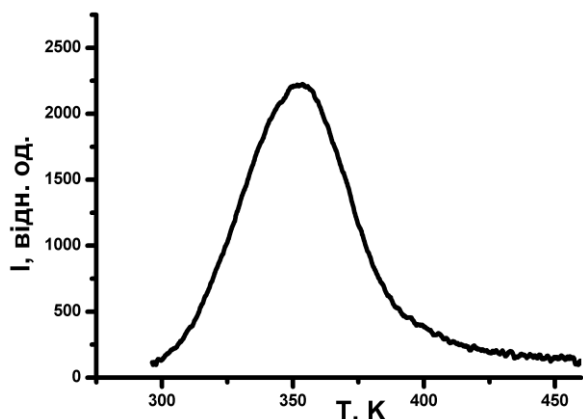


Рис. 1 – Спектр ТСЛ нанодотів ZnO, опромінених β -частинками за кімнатної температури

$$S = \frac{\beta \cdot I_{ext}}{\Delta T \cdot N_{ef} \cdot g} \quad (2)$$

де S - переріз захоплення носіїв пасткою, β – швидкість нагріву зразка при записі спектра ТСЛ ($\beta = 0,05$ K/c), I_{ext} – екстрапольоване значення інтенсивності ТСЛ у точці перетину прямої з віссю ординат ($T^{-1} = 0$) за умови, що амплітудне значення інтенсивності ТСЛ нормоване і рівне одиниці (безрозмірна величина), ΔT – півширина смуги ТСЛ, N_{ef} – ефективна густина електронних станів у зоні провідності, величину якої можна оцінити за площею під кривою ТСЛ, g – теплова швидкість електронів.

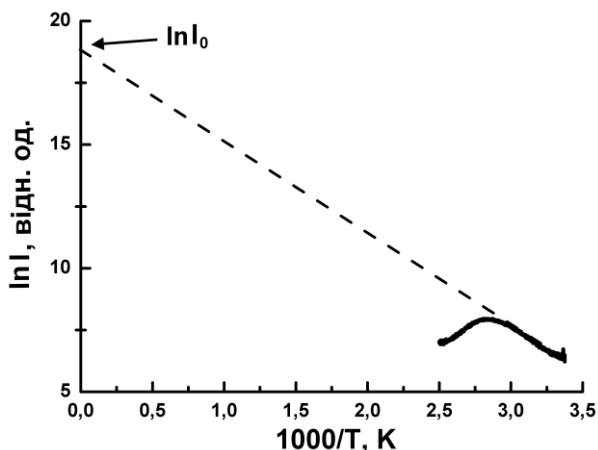


Рис. 2 – Крива інтенсивності ТСЛ в координатах Арреніуса

Частотний фактор (число взаємодій ґратки з фотонами в секунду) можна оцінити за допомогою рівняння [10]:

$$\omega_0 = \frac{2\sqrt{2} \ln 2 \beta}{\Delta T} \exp\left(\frac{2\sqrt{2} \ln 2 T_{max}}{\Delta T}\right) \quad (3)$$

де ω_0 – частотний фактор, β – швидкість нагріву зра-

зка при записі спектра ТСЛ, T_{max} – температура, що відповідає максимуму смуги ТСЛ, ΔT – півширина смуги ТСЛ.

Характеристичні параметри центрів прилипання в наноструктурах ZnO і параметри, отримані зі спектра ТСЛ, мають значення: $T_{max} = 353.6$ K, $\Delta T = 47.7$ K, $E = 0,32 \pm 0,03$ eV, $S = 6 \cdot 10^{-18}$ см², $\omega_0 = 1,9 \cdot 10^6$ с⁻¹.

В попередній нашій роботі [10] наведено спектр фотолюмінесценції експериментального зразка, отриманий за $T = 6$ K, і температурна еволюція «зеленої» смуги фотолюмінесценції (від 5 до 120 K). В ранніх працях дефектом відповідальним за зелену смугу однозначно вважали іон міді Cu^{2+} , який заміщає іони цинку у вузлах кристалічної ґратки [10]. Однак сьогодні є й інші погляди [1], існують дослідники котрі, таким дефектом вважають або кисневі (V_O) [11], або цинкові (V_{Zn}) [12] вакансії, чи атоми цинку у міжвузлях (Zn) [13]. В [12] поява зеленої смуги випромінювання приписується переходу з донорного рівня на глибокий акцепторний рівень V_{Zn} (перехід у донорно-акцепторній парі, ДАП). Також про можливість причетності переходів в ДАП до виникнення зеленої/жовто-оранжевої смуг випромінювання говориться в [14].

Проведений аналіз спектрів фото- і термостимульованої люмінесценції, а також оцінка параметрів E , S , ω_0 пасток дозволяють зробити висновок про те, що за вигляд спектра ТСЛ, а також за зелену смугу свічення нанодотів ZnO, може бути відповідальною пастка з енергетичним рівнем $3,05 \pm 0,03$ eV, відрахованим від дна зони провідності. Тобто, з точністю до похибки, співпадає з енергетичним рівнем ($E = 3,06$ eV) вакансій цинку V_{Zn} в ZnO згідно даних робіт [15-17]. Як відомо, максимум широкої зеленої смуги випромінювання у спектрі фотолюмінесценції ZnO за кімнатної температури міститься приблизно в ділянці довжин хвиль 490-520 нм [10, 18]. В попередній роботі [10] ми встановили, що до формування зеленої смуги випромінювання в наноструктурах ZnO можуть бути причетні такі власні дефекти кристалічної структури як однократно заряджені атоми міжвузлового цинку Zn_i^+ , енергетичний рівень яких $E = 0,5$ eV, при відрахунку від дна зони провідності. Цей результат добре узгоджується з даними робіт [14, 19]. Підсумовуючи попередні (отримані за температур, нижче кімнатної) і теперішні (за температур, вищих кімнатної) результати досліджень ТСЛ нанодотів ZnO, можна зробити висновок про те, що зелена смуга випромінювання в ZnO може виникати внаслідок електронних переходів з донорних рівнів Zn_i^+ на нейтральні акцепторні рівні V_{Zn} . Цей висновок добре узгоджується з результатами роботи [17].

4. ВИСНОВКИ

На основі проведених досліджень термостимульованої люмінесценції наноструктур ZnO, вирощених з парової фази на сапфіровій підкладці, отримана інформація про природу їхньої зеленої смуги випромінювання. Показано, що вона може виникати внаслідок електронних переходів з донорних рівнів Zn_i^+ на акцепторні рівні V_{Zn} .

Термостимулированная люминесценция нанопроволок ZnO

М.Р. Панасюк¹, Б.И. Турко², Л.Р. Топоровская², В.Б. Капустянык^{1,2}, Н.С. Рудко¹¹ Научно-технический и образовательный центр низкотемпературных исследований, ул. Драгоманова, 50, 79005 Львов, Украина² Львовский национальный университет имени Ивана Франка, ул. Драгоманова, 50, 79005 Львов, Украина

Проведены исследования термостимулированной люминесценции выращенных из паровой фазы нанопроволок оксида цинка в диапазоне температур 295-480 К. Определены параметры центров прилипания: энергии ионизации ловушек, сечения захвата носителей заряда ловушкой и частотного фактора. Их значения оказались равными $0,32 \pm 0,03$ эВ, $6 \cdot 10^{-18}$ см² и $1,9 \cdot 10^6$ с⁻¹, соответственно. Сделан вывод о том, что «зеленая» полоса люминесценции в ZnO может быть связана с электронными переходами из донорных уровней Zn_i на акцепторные уровни V_{Zn}.

Ключевые слова: Оксид цинка, Наноструктуры, Термостимулированная люминесценция, Фотоллюминесценция, Собственные дефекты.

Thermally Stimulated Luminescence of ZnO Nanowires

M.R. Panasiuk¹, B.I. Turko², L.R. Toporovska², V.B. Kapustianyk^{1,2}, M.S. Rudko¹¹ Scientific-Technical and Educational Center of Low Temperature Studies, 50, Dragomanova Str., 79005 Lviv, Ukraine² Ivan Franko National University of Lviv, 50, Dragomanova Str., 79005 Lviv, Ukraine

Investigations of the thermally stimulated luminescence of zinc oxide nanowires grown from a vapor phase were performed in the temperature range 295-480 K. The basic parameters of the trapping centers, such as the ionization energy of the traps, the capture cross section of the charge carriers traps and the frequency factor, were determined. The calculated values were found to be 0.32 ± 0.03 eV, $6 \cdot 10^{-18}$ cm² and $1.9 \cdot 10^6$ s⁻¹, respectively. It was concluded that the green band in ZnO can be related to the electronic transitions from donor levels Zn_i to the acceptor levels V_{Zn}.

Keywords: Zinc oxide, Nanostructures, Thermally stimulated luminescence, Photoluminescence, Proper defects.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- U. Ozgur, Y. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. Cho, H. A. Morkoc, *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
- E.M. Zobov, M.E. Zobov, S.P. Kramynin, *J. Appl. Spectr.* **77**, 841 (2011).
- M. Isik, T. Yildirim, N.M. Gasanly, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **78**, 76 (2016).
- Y. Wang, B. Yang, N. Can, P.D. Townsend, *J. Appl. Phys.* **109**, 053508 (2011).
- A. Jagannatha Reddy, M.K. Kokila, H. Nagabhushana, J.L. Rao, C. Shivakumara, B.M. Nagabhushana, R.P.S. Chakradha, *Spectrochim. Acta Part A* **81**, 59 (2011).
- A.K. Srivastava, K. Ninagawa, S. Toyoda, B.R. Chakraborty, S. Chandra, *Opt. Mater.* **32**, 410 (2009).
- H.A. Borbón-Nuñez, C. Cruz-Vázquez, R. Bernal, G. Kitis, C. Furetta, V.M. Castaño, *Opt. Mater.* **37**, 398 (2014).
- U. Pal, R. Meléndrez, V. Chernov, M. Barboza-Flores, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 183118 (2006).
- V.R. Orante-Barrón, F.M. Escobar-Ochoa, C. Cruz-Vázquez, R. Bernal, *J. Nanomat.* **2015**, 1 (2015).
- M.R. Panasiuk, B.I. Turko, V.B. Kapustianyk, O.P. Stanko, A.V. Mandryka, R.Y. Serkiz, Y.H. Dubov, *J. Appl. Spectr.* **80**, 240 (2013).
- F.H. Leiter, H.R. Alves, A. Hofstaetter, D.M. Hoffmann, B.K. Meyer, *phys. status solidi b* **226**, R4 (2001).
- B. Guo, Z.R. Qiu, K.S. Wong, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2290 (2003).
- N.O. Korsunskaya, L.V. Borkovska, B.M. Bulakh, L.Yu. Khomenkova, V.I. Kushnirenko, I.V. Markevich, *J. Lumin.* **102-103**, 733 (2003).
- S.A.M. Lima, F.A. Sigoli, M.Jr. Jafelicci, M.R. Davolos, *Int. J. Inorg. Mater.* **3**, 749 (2001).
- K.H. Tam, C.K. Cheung, Y.H. Leung, A.B. Djuris'ic, C.C. Ling, C.D. Beling, S. Fung, W.M. Kwok, W.K. Chan, D.L. Phillips, L. Ding, W.K. Ge, *J. Phys. Chem. B* **110**, 20865 (2006).
- B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 943 (2001).
- P.S. Xu, Y.M. Sun, C.S. Shi, F.Q. Xu, H.B. Pan, *Nucl. Instrum. Methods B* **199**, 286 (2003).
- V. Kapustianyk, B. Turko, V. Rudyk, Y. Rudyk, M. Rudko, M. Panasiuk, R. Serkiz, *Opt. Mater.* **56**, 71 (2016).
- K.H. Tam, *J. Phys. Chem. B* **110**, 20865 (2006).